

Tabelle 4. *Oxydation der Phenylhydroxytetronsäure im TAYLOR-Gebiet in Wasser bei  
+ 0,6 ± 0,1° (Kühlzelle)*  
Ausgangskonzentration an Phenylhydroxytetronsäure:  $0,2 \cdot 10^{-3}$  M;  $K_{Ph} = 1,07 \cdot 10^{-4}$ .  
Konzentrationen in mol/l, Zeit in sec

Nr.	$10^3 \cdot$ Ausgangskonz. [HNO <sub>2</sub> ] [H <sup>+</sup> ]	$10^4 \cdot k_1^{\text{beob.}}$	$10^4 \cdot \text{Korr.-Term}^a)$	$10^4 \cdot k_1^{\text{korr.}}$	$10^{-2} \cdot k_1^{\text{korr.}}$ [HNO <sub>2</sub> ] <sup>2</sup>	$10^4 \cdot K_{Ph}$ [H <sup>+</sup> ]
279	1,0 9,0	42	5	37	37	119
287	1,0 9,0	42	5	37	37	119
281	1,0 19,0	37	11	26	26	56
280	1,6 8,4	133	8	125	49	127
285	1,6 8,4	141	8	133	52	127
286	1,6 18,4	98	18	80	31	58
282	2,0 8,0	207	10	197	49	134

a) =  $60 [H^+] [HNO_2]$

## SUMMARY

At pH ca. 2 the oxidation of reductones by nitrous acid follows the rate law

$$v = k_3^o [HNO_2]^2 [\text{red}^o] + k_3^- [HNO_2]^2 [\text{red}^-].$$

Both  $k_3^o$  and  $k_3^-$  were determined for ascorbic acid in water and in aqueous dioxan and for phenylhydroxytetronic acid in water. The reductonate anions are about 200 times more reactive than the acids in water and 1700 times more reactive in aqueous dioxan.

Organisch-chemische Anstalt der Universität Basel

## 40. Über die Oxydation von Ascorbinsäure durch salpetrige Säure

### Teil IV: Die Reaktion nullter Ordnung

16. Mitteilung über Reduktone und Tricarbonylverbindungen<sup>1)</sup>

von H. Dahn und Lotte Loewe

(19. XI. 59)

Steigert man bei der Untersuchung der Reaktion zwischen Ascorbinsäure und HNO<sub>2</sub> das pH über ca. 2,5, so verläuft die Reaktion langsamer, als nach den in Teil II und III besprochenen Reaktionen zu erwarten war (z. B. bei pH ca. 4 um den Faktor  $10^2$  langsamer). Zugleich hört die Reaktion auf, 1. Ordnung in Ascorbinsäure zu sein; es tritt eine neue kinetische Form auf, die bei pH ca. 4 isoliert werden konnte; das pH-Gebiet dieser hier untersuchten Reaktion wird als RIDD-Gebiet bezeichnet (vgl. Teil VI). Wir berichten wiederum zuerst über die Ergebnisse in Dioxan-Wasser, dann in Wasser.

*In Dioxan-Wasser.* Die Oxydation von Ascorbinsäure bzw. Phenylhydroxytetron-säure mit HNO<sub>2</sub> in Dioxan-Wasser (40:60 v/v) wurde in der Kühlzelle verfolgt; Ver-

<sup>1)</sup> 15. Mitteilung: H. DAHN, LOTTE LOEWE & C. A. BUNTON, Helv. 43, 303 (1960).

suche nach der Alkali-Stop-Methode (vgl. Teil I) ergaben stark abweichende Resultate, vermutlich weil die Autoxydation der Ascorbinsäure bei höherem pH, vor allem in Anwesenheit von Dioxan, merklich wird. Die Einstellung des gewünschten pH konnte nicht durch Pufferung erfolgen, weil Reaktionen der salpetrigen Säure sehr leicht durch Anionen katalysiert werden, z. B. durch die gebräuchlichen Pufferbasen wie Acetat-, Phosphat-Ionen u. a.<sup>2)</sup>. Lediglich Anionen wie  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  und  $\text{NO}_3^-$  sind inert; alle gebräuchlichen Puffer sind zum mindesten katalyseverdächtig. Wir haben deshalb im Puffergebiet der salpetrigen Säure gearbeitet, indem wir einer Lösung von überschüssigem Nitrit eine begrenzte Menge  $\text{HClO}_4$  zusetzten und so

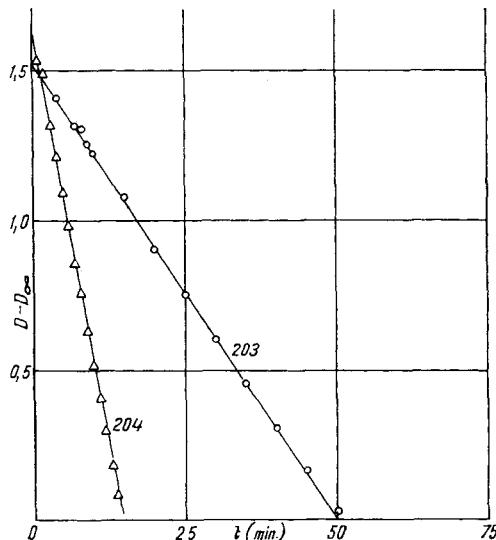


Fig. 1. Reaktionsverlauf 0. Ordnung bei der Oxydation von Ascorbinsäure in Dioxan-Wasser (40:60 v/v) bei  $+0,6^\circ \pm 0,1^\circ$

Konzentrationsangaben und Konstanten 0. Ordnung siehe Tab. 1

eine definierte Menge  $\text{HNO}_2$  erzeugten<sup>3)</sup>. Eine Konsequenz dieses Verfahrens war, dass das pH während der Reaktion nicht konstant blieb (s. u.). Da wir in verdünnten Lösungen ( $< 0,05 \text{ M}$ ) arbeiteten, können Salzeffekte vernachlässigt werden.

Bei pH ca. 4 verlief die Oxydation nach der nullten Ordnung in Ascorbinsäure:  $v = k_0$ . Die graphischen Darstellungen der Extinktion  $D$  gegen  $t$  lieferten nämlich über ca. 90% des Reaktionsgeschehens Geraden (Fig. 1); gegen Ende pflegten die Reaktionen sich ein wenig zu verlangsamen, vor allem in den langsamsten Experimenten mit relativ wenig  $\text{HNO}_2$ ; dies hängt damit zusammen, dass der Überschuss an  $\text{HNO}_2$  über Ascorbinsäure in diesen Versuchen nicht gross genug gewählt werden konnte, um über die ganze Reaktionszeit als konstant betrachtet zu werden. Die nullte Ordnung wurde dadurch bestätigt, dass die Geschwindigkeitskonstanten nullter Ordnung  $k_0$  von der Anfangskonzentration an Ascorbinsäure unabhängig waren (Versuche Nr. 203, 211; 212, 214 in Tab. 1). Außerdem sollte eine Reaktion

<sup>2)</sup> E. D. HUGHES, C. K. INGOLD & J. H. RIDD, J. chem. Soc. 1958, 70, 88.

<sup>3)</sup> Vgl. H. SCHMID & A. WOPPMANN, Mh. Chem. 83, 346 (1953) (Anilin-Diazotierung).

nullter Ordnung in bezug auf das Substrat von der Natur des letzteren unabhängig sein; d. h. bei gleichen Bedingungen sollten Ascorbinsäure und Phenylhydroxytetron-säure gleich rasch reagieren; ein Vergleich der  $k_0$  in Tab. 1 zeigt, dass dies wirklich zutrifft (Nr. 203, 209, 213; 204, 212, 214; 206, 215).

Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten  $k_0$ : Die kinetische Messung lieferte die optische Dichte als Funktion von  $t$ ; da zur Berechnung von Reaktionen nullter Ordnung die zeitliche Abnahme des Ausgangsmaterials in Konzentrationseinheiten bekannt sein musste, war  $D$  in  $[\text{Asc}^s]$  umzurechnen. Im vorliegenden pH-Bereich sind die Reduktone (Ascorbinsäure  $K^* = 6,0 \cdot 10^{-6}$ ; Phenylhydroxytetron-säure  $K^* = 5,0 \cdot 10^{-6}$ ) in Dioxan-Wasser merklich dissoziert: 5–30%. Die gemessene optische Dichte setzt sich aus Beiträgen des Reduktions und des Reduktonat-Ions zusammen, die verschieden absorbieren (Teil I). In Dioxan-Wasser kam noch er-

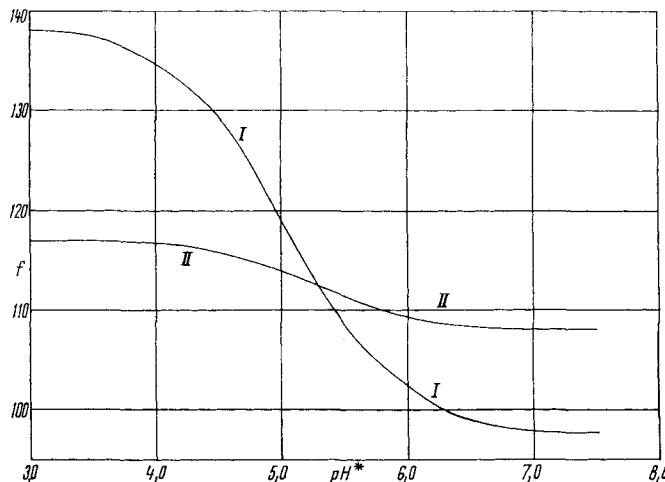


Fig. 2. Umrechnungsfaktoren ( $f$ ) von Extinktion auf Gesamtkonzentration an Ascorbinsäure (I) bzw. Phenylhydroxytetron-säure (II) in Abhängigkeit von  $\text{pH}^*$   
Dioxan-Wasser (40:60 v/v);  $+ 0,6^\circ \pm 0,1^\circ$

schwerend hinzu, dass das potentiometrisch gemessene  $\text{pH}^*$  nicht in  $[\text{H}^+]$  umgerechnet werden kann. Diese Schwierigkeit wurde umgangen, indem nur die Differenz  $\text{pH}^* - \text{pK}^*$  benutzt wurde<sup>4)</sup>. Es gilt<sup>5)</sup>:

$$\text{antilog}(\text{pH}^* - \text{pK}^*) = [\text{Red}^-]/[\text{Red}^0] \quad (1)$$

$$\frac{[\text{Red}^-]}{[\text{Red}^s]} = \frac{\text{antilog}(\text{pH}^* - \text{pK}^*)}{1 + \text{antilog}(\text{pH}^* - \text{pK}^*)} \cdot \quad (2)$$

Aus (2) lässt sich mit den Extinktionskoeffizienten  $\epsilon_{\text{Red}^-}$  und  $\epsilon_{\text{Red}^0}$  (Teil I) ein vom  $\text{pH}^*$  abhängiger Faktor  $f$  für die Umrechnung von gemessenen Extinktionen  $D$  in Gesamtkonzentrationen  $[\text{Red}^s]$  definieren:

$$[\text{Red}^s] = D \cdot f = D \cdot \frac{1 + \text{antilog}(\text{pH}^* - \text{pK}^*)}{\epsilon_{\text{Red}^-} \cdot [\text{antilog}(\text{pH}^* - \text{pK}^*)] + \epsilon_{\text{Red}^0}} \cdot \quad (3)$$

Die Funktion  $f$  in Abhängigkeit von  $\text{pH}^*$  ist in Fig. 2 dargestellt.

Die Oxydationsgeschwindigkeit nullter Ordnung der Ascorbinsäure erwies sich von  $[\text{HNO}_2]$  abhängig. Um die Form der Abhängigkeit annäherungsweise zu erfassen,

<sup>4)</sup> Voraussetzung ist, dass diese Größen unter den gleichen Bedingungen ermittelt sind.

<sup>5)</sup> Betr. Definitionen vgl. Fussnoten <sup>2)</sup><sup>3)</sup> in Teil II, S. 94.

sind in Fig. 3 die  $\log k_0$  für Ascorbinsäure und Phenylhydroxytetronsäure gegen  $\log [HNO_2]$  aufgetragen; die nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gelegte Gerade besitzt die Steigung 1,94, was innerhalb der Fehlergrenze quadratische Abhängigkeit (idealer Wert: 2,00) beweist:

$$v = k_0 = k_2 [HNO_2]^2. \quad (4)$$

Zur Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten 2. Ordnung  $k_2$  sollte  $[HNO_2]$  möglichst genau bekannt sein, da es im Quadrat eingeht.  $HClO_4$  liefert zwar den grössten, aber nicht den einzigen Beitrag zur Protonierung von Nitrit-Ionen; auch die

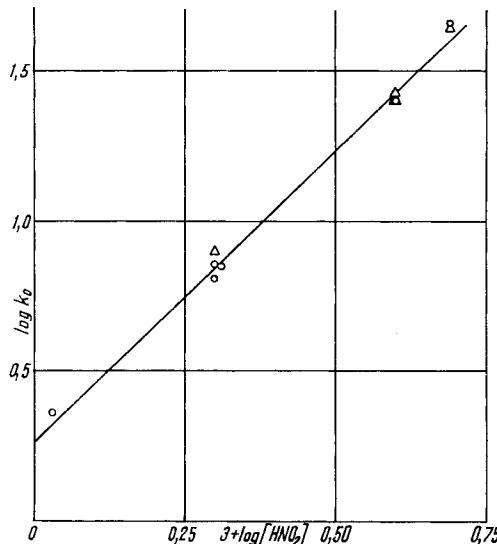


Fig. 3. Oxydationsgeschwindigkeit 0. Ordnung  $k_0$  für Ascorbinsäure (○) und Phenylhydroxytetron-  
säure (Δ) in Abhängigkeit von  $[HNO_2]$  in Dioxan-Wasser (40:60 v/v) bei  $+0,6^\circ \pm 0,1^\circ$   
Logarithmische Darstellung; Steigung der Regressionsgeraden (= Potenz von  $[HNO_2]$ ) = 1,94

Ascorbinsäure, soweit sie dissoziiert ist, liefert Protonen, die  $HNO_2$  bilden können. Dieser Anteil kann näherungsweise berücksichtigt werden, indem man ihn  $[Asc^-]$  gleichsetzt; letzteres kann mit Hilfe von Gl. (2) leicht ermittelt werden. Allerdings sind die  $NO_2^-$ -Ionen nicht die einzige protonierbare Spezies in der Reaktionslösung; daneben ist vor allem das Lösungsmittel zu nennen, d. h.  $H_2O$  (und Dioxan). In erster Näherung darf man vermuten, dass diejenigen Protonen, die sich in der potentiometrischen  $pH^*$ -Messung bemerkbar machen, auf Lösungsmittelmolekülen sitzen; da sie also zu  $[HNO_2]$  nicht beitragen, sollten sie von  $[HClO_4] + [Red^-]$  abgezogen werden. Hier erhebt sich wiederum die Schwierigkeit, dass das potentiometrisch ermittelte  $pH^*$  nicht exakt in  $[H^+]$  umgerechnet werden kann. Da es sich für den vorliegenden Zweck jedoch nur um eine kleine additive Korrekturgröße zur Gesamt-Acidität der Lösung handelt, bleiben wir zweifellos innerhalb unserer Fehlergrenze, wenn wir  $pH^*$  gleich  $-\log [H^+]$  setzen. Die so ermittelten  $[HNO_2] = [HClO_4] + [Red^-] - \text{antilog}(-pH^*)$  sind in Tab. 1 aufgeführt. Nach Gl. (4) ist

$$k_2 = k_0 / [HNO_2]^2. \quad (5)$$

Mittelung der Werte von Tab. 1 ergibt für Ascorbinsäure wie für Phenylhydroxy-tetronsäure  $k_2 = 0,018 \pm 0,002 \text{ mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ .

In Wasser konnte unter ähnlichen Bedingungen wie in Dioxan-Wasser ( $[\text{NaNO}_2]$  ca.  $10^{-2}$  bis  $5 \cdot 10^{-2}$  M;  $[\text{HNO}_2]$  0,5 bis  $2,0 \cdot 10^{-3}$  M;  $t = +0,6^\circ \pm 0,1^\circ$ ) ebenfalls ein Reaktionsablauf nullter Ordnung beobachtet werden; da die Reaktion jedoch viel rascher war als in Dioxan-Wasser, konnte  $[\text{HNO}_2]$  weniger variiert werden. Ausserdem zeigten die graphischen Darstellungen von D gegen t stärkere Tendenz zur Krümmung als in Dioxan-Wasser, bedingt durch die notwendigerweise kleineren Überschüsse von  $[\text{HNO}_2]$  über  $[\text{Asc}]$ ; indessen waren bei allen untersuchten Reaktionen wenigstens 50% der Reaktionen linear nach nullter Ordnung. Die nullte Ord-

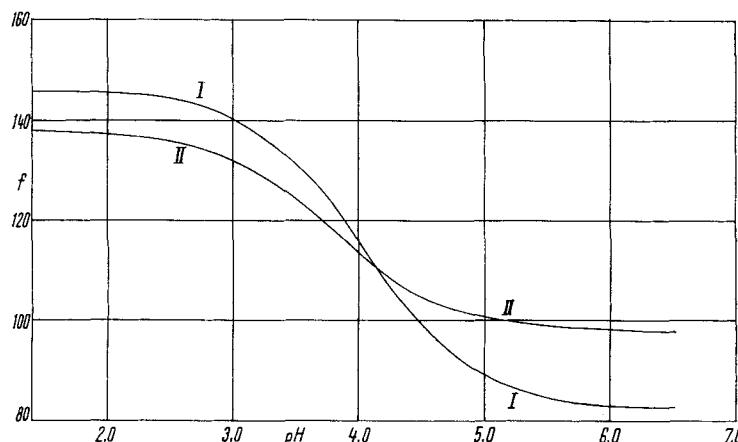


Fig. 4. Umrechnungsfaktoren (f) von Extinktion auf Gesamtkonzentration an Ascorbinsäure (I) bzw. Phenylhydroxy-tetronsäure (II) in Abhängigkeit von pH in Wasser von  $+0,6^\circ \pm 0,1^\circ$

nung wurde wiederum bestätigt durch die Unabhängigkeit von  $k_0$  von der Ausgangskonzentration an Redukton (vgl. z. B. Nr. 198, 202; 305, 309 in Tab. 2).

Während der Reaktion zwischen Ascorbinsäure und salpetriger Säure verschwinden 3 saure Moleküle und bilden neutrale Stoffe; daher muss das pH während der Reaktion steigen. Wir verfolgten das pH während des Reaktionsablaufs und fanden in der Tat einen Anstieg, der in einzelnen Fällen bis zu 0,5 pH-Einheiten ausmachte. Eine Erhöhung des pH hat stärkere Ionisierung der verbleibenden Ascorbinsäure zur Folge, und damit eine Änderung des vom Verhältnis  $[\text{Asc}^-]/[\text{Asc}^0]$  abhängigen Umrechnungsfaktors f von der Extinktion D auf  $[\text{Asc}^s]$  (s. Fig. 4). Um diesen unerwünschten Effekt zu berücksichtigen, wurde das pH parallel zur Reaktion laufend verfolgt und die Umrechnung von D auf  $[\text{Asc}^s]$  von Punkt zu Punkt mit den jeweils gültigen f vorgenommen (vgl. Gl. (3)). Dies brachte eine gewisse Begradigung der Reaktionskurven, änderte jedoch an den  $k_0$ -Werten nicht viel. Die Ermittlung von  $k_0$  geschah wie oben für Dioxan-Wasser beschrieben, mit der Ausnahme, dass in wässriger Lösung die pH-Werte (oder auch die stöchiometrischen  $[\text{H}^+]$ ) direkt verwendbar sind. Die gemessenen Extinktionen wurden mit Hilfe der in Fig. 4 wiedergegebenen Umrechnungsfaktoren f für das gemessene pH in  $[\text{Asc}^s]$  umgerechnet. Bei gekrümmtem Verlauf der Konzentration/Zeit-Kurven wurde die Anfangssteigung

als  $k_0$  benutzt. Zur Berechnung von  $k_2$  nach Gl. (4) sollte  $[\text{HNO}_2]$  bekannt sein. In Gegenwart von überschüssigem Nitrit setzt sich dieses zusammen aus dem Protonenbeitrag der stöchiometrischen  $\text{HClO}_4$  und jenem des ionisierten Anteils der Ascorbinsäure (ermittelt aus der Einwaage  $[\text{Asc}^s]$  mittels  $K_{\text{Asc}}/[\text{H}^+]$ ), wobei  $[\text{H}^+]$  aus dem

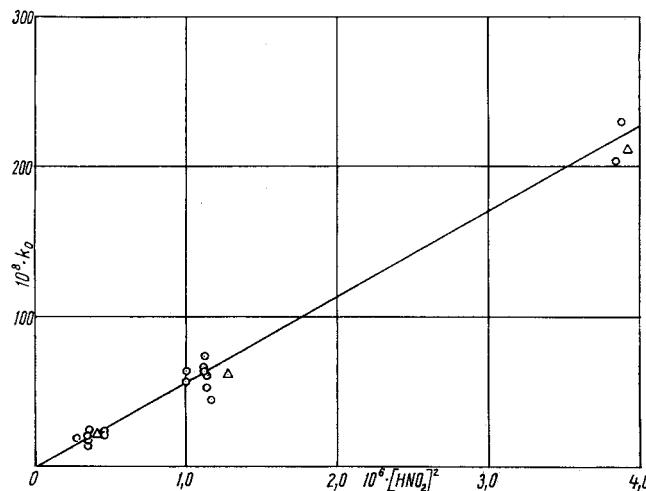


Fig. 5. Oxydationsgeschwindigkeit 0. Ordnung  $k_0$  für Ascorbinsäure (○) und Phenylhydroxyaceteton-säure ( $\Delta$ ) in Abhängigkeit von  $[HNO_2]^2$  in Wasser bei  $+0,6^\circ \pm 0,1^\circ$   
Steigung der Geraden =  $k_2 = 0,54$

Tabelle 1. *Oxydation nullter Ordnung von Ascorbinsäure und Phenylhydroxytetronsäure in Dioxan-Wasser (40:60 v/v) bei +0,6° + 0,1° (Kühlzelle)*

Ausgangskonzentration an  $\text{NaNO}_2 + \text{HNO}_2 = 10^{-2} \text{ M}$ ;  $K_{\text{Asc}} = 6,0 \cdot 10^{-6}$ ;  $K_{\text{Ph}}^* = 5,0 \cdot 10^{-6}$ . Konzentrationen in mol/l, Zeit in sec

a)  $[\text{HNO}_3] = [\text{HClO}_4] + [\text{Red}^-] = \text{antilog}(-\text{pH}^*)$

gemessenen pH benutzt wurde), abzüglich des Protonenanteils des protonierten Wassers:

$$[\text{HNO}_2] = [\text{HClO}_4] + [\text{Asc}^s] \frac{K_{\text{Asc}}}{\text{antilog}(-\text{pH})} - \text{antilog}(-\text{pH}). \quad (6)$$

In Tabelle 2 sind die Werte von 18 Versuchen mit Ascorbinsäure sowie von 3 Versuchen mit Phenylhydroxytetronsäure angeführt. Ascorbinsäure lieferte einen Mittel-

Tabelle 2. *Oxydation nullter Ordnung von Ascorbinsäure und Phenylhydroxytetronsäure in Wasser bei  $+0,6^\circ \pm 0,1^\circ$  (Kühlzelle)*

$K_{\text{Asc}} = 5,1 \cdot 10^{-5}$ ;  $K_{\text{Ph}} = 1,07 \cdot 10^{-4}$ . Konzentrationen in mol/l, Zeit in sec

Nr.	$10^3 \cdot \text{Ausgangskonz.}$ [Red][NaNO <sub>2</sub> ][HClO <sub>4</sub> ]	pH	$K_{\text{Red}}$	$\frac{[\text{Red}^-]}{\text{antilog}(-\text{pH})}$	$10^3 \cdot$ [Red <sup>s</sup> ][Red <sup>-</sup> ]	$10^3 \cdot$ [HNO <sub>2</sub> ] <sup>a)</sup>	$10^6 \cdot$ [HNO <sub>2</sub> ] <sup>2</sup>	$10^8 \cdot k_0$	$k_2$
Ascorbinsäure									
198	0,22	10,0	0,5	4,54	1,77	0,64	0,14	0,61	0,37
261	0,23	10,0	0,5	4,54	1,77	0,64	0,15	0,62	0,38
305	0,22	10,0	0,5	4,54	1,77	0,64	0,14	0,61	0,37
314	0,22	10,0	0,5	4,54	1,77	0,64	0,14	0,61	0,37
202	0,10	10,0	0,5	4,55	1,81	0,64	0,06	0,53	0,28
309	0,10	10,0	0,5	4,55	1,81	0,64	0,06	0,53	0,28
312	0,22	50,0	0,5	5,14	7,10	0,88	0,19	0,68	0,46
313	0,22	50,0	0,5	5,14	7,10	0,88	0,19	0,68	0,46
197	0,23	10,0	1,0	4,27	0,95	0,49	0,11	1,06	1,12
262	0,22	10,0	1,0	4,27	0,95	0,49	0,11	1,06	1,12
306	0,24	10,0	1,0	4,27	0,95	0,49	0,12	1,07	1,14
317	0,24	10,0	1,0	4,27	0,95	0,49	0,12	1,07	1,14
222	0,23	10,0	1,0	4,27	0,95	0,49	0,11	1,06	1,12
200	0,10	10,0	1,0	4,28	0,97	0,49	0,05	1,00	1,00
308	0,11	10,0	1,0	4,28	0,97	0,49	0,05	1,00	1,00
316	0,11	50,0	1,0	5,00	5,10	0,84	0,09	1,08	1,17
201	0,23	10,0	2,0	3,96	0,47	0,32	0,07	1,96	3,84
307	0,24	10,0	2,0	3,96	0,47	0,32	0,08	1,97	3,88
Mittel:								0,55	
Phenylhydroxytetronsäure									
256	0,22	10,0	0,5	4,50	3,39	0,77	0,17	0,64	0,41
260	0,22	10,0	1,0	4,35	2,40	0,71	0,16	1,12	1,26
259	0,24	10,0	2,0	3,88	0,81	0,45	0,11	1,98	3,92
Mittel:								0,51	

<sup>a)</sup>  $[\text{HNO}_2] = [\text{HClO}_4] + [\text{Red}^-] - \text{antilog}(-\text{pH})$

wert von  $k_2 = 0,55 \pm 0,09 \text{ mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ , Phenylhydroxytetronsäure im Mittel  $k_2 = 0,51 \text{ mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ , d. h. die Werte der beiden Reduktone stimmen gut überein, wie dies für eine vom Substrat unabhängige Reaktion zu verlangen ist (Fig. 5). Als gemeinsamer Mittelwert aller Versuche von Tab. 2 ergibt sich  $k_2 = 0,54 \pm 0,08 \text{ mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ .

Wir danken dem SCHWEIZ. NATIONALFONDS ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTLICHEN FORSCHUNG sowie der CIBA-STIFTUNG bestens für die Unterstützung dieser Arbeit; den Herren Dr. C. A. BUNTON und Dr. J. H. RIDD, London, sind wir für wertvolle Ratschläge dankbar.

## SUMMARY

At pH ca. 4 the rate of oxidation of ascorbic acid and of phenylhydroxytetronic acid by nitrous acid in the presence of excess nitrite ions is found to be independent of reductone concentration. The rate law is

$$v = k_2 [\text{HNO}_2]^2.$$

$k_2$  was evaluated both in water and in aqueous dioxan. Under the same conditions the two reductones gave the same value of  $k_2$ .

Organisch-chemische Anstalt der Universität Basel

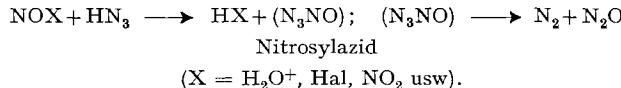
**41. Über die Oxydation von Ascorbinsäure durch salpetrige Säure  
Teil V: Der Einfluss von Azid-Ionen**

17. Mitteilung über Reduktone und Tricarbonylverbindungen<sup>1)</sup>

von **H. Dahn, Lotte Loewe und C. A. Bunton<sup>2)</sup>**

(19. XI. 59)

Es ist bekannt, dass Azid-Ionen zu den reaktionsfähigsten Partikeln gegenüber salpetriger Säure gehören. Die Reaktion verläuft nach



Die Reaktion wurde von SEEL<sup>3)</sup> untersucht; STEDMAN<sup>4)</sup> gelang eine detaillierte kinetische Analyse des Systems bei verschiedenen pH. Aus verschiedenen Untersuchungen war bekannt, dass die Umsetzung offenbar über N<sub>4</sub>O, Nitrosylazid, verläuft; hiermit waren auch Experimente mit isotopem Stickstoff<sup>5)</sup> in Einklang. Kürzlich konnte LUCIEN<sup>6)</sup> N<sub>4</sub>O als explosive Verbindung isolieren. Falls nun das Zwischenprodukt Nitrosylazid ebenso wie Nitrosyl-chlorid, -bromid, -nitrit usw. als Nitrosylüberträger in Betracht käme, müsste Azid-Zusatz Nitrosierungsprozesse katalysieren, ebenso wie dies bei Chlorid-, Bromid- usw. -Zusatz der Fall ist.

Um dies zu prüfen, liessen wir die Oxydation der Ascorbinsäure durch HNO<sub>2</sub> bei verschiedenen pH in Gegenwart von N<sub>3</sub><sup>-</sup> bzw. HN<sub>3</sub> ablaufen. Wir fanden jedoch in allen untersuchten pH-Gebieten keine Katalyse, sondern starke Hemmung der Oxydation durch N<sub>3</sub><sup>-</sup> und HN<sub>3</sub>. In der vorliegenden Mitteilung berichten wir über

<sup>1)</sup> 16. Mitteilung: H. DAHN & LOTTE LOEWE, Helv. 43, 310 (1960).

<sup>2)</sup> Adresse: William Ramsay and Ralph Forster Laboratories, University College, Gower Street, London, W.C. 1.

<sup>3)</sup> F. SEEL & R. SCHWÄBEL, Z. anorg. allg. Chem. 247, 169 (1953); F. SEEL, R. WÖLFLE & G. ZWARG, Z. Naturforschung 13b, 136 (1958).

<sup>4)</sup> G. STEDMAN, J. chem. Soc. 1959, 2943, 2949.

<sup>5)</sup> K. CLUSIUS & E. EFFENBERGER, Helv. 38, 1843 (1955); K. CLUSIUS & H. KNOFF, Chem. Ber. 89, 681 (1956).

<sup>6)</sup> H. LUCIEN, J. Amer. chem. Soc. 80, 4458 (1958).